

ANTICORROSION ADHESIVE COMPOSITION AND METHOD**Patent number:** JP9504820T**Publication date:** 1997-05-13**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** **C09J11/04; C09J163/00; C09J11/02; C09J163/00;**
(IPC1-7): C09J163/00**- european:** C09J11/04; C09J163/00**Application number:** JP19950513439T 19941104**Priority number(s):** WO1994US12734 19941104; US19930147560
19931105**Also published as:**

WO9512647 (A1)

EP0726928 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP9504820T

Abstract of corresponding document: **WO9512647**

An adhesive composition comprising particles of an inorganic oxide of silica or alumina having cations bound thereto, which particles inhibit or prevent corrosion of metal when the cured adhesive composition is in contact therewith. A method of bonding is also described.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-504820

(43) 公表日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 9 J 1 6 3 / 0 0	J F N	8 4 1 6 - 4 J	C 0 9 J 1 6 3 / 0 0	J F N

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平7-513439
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)11月4日
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)5月7日
(86) 国際出願番号 PCT/US94/12734
(87) 国際公開番号 WO95/12647
(87) 国際公開日 平成7年(1995)5月11日
(31) 優先権主張番号 08/147, 560
(32) 優先日 1993年11月5日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, KR

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 スリーエム センター (番地なし)
(72) 発明者 レイモン, アレイン エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 防食接着剤組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

カチオンが結合したシリカ又はアルミナの無機酸化物の粒子を含んでなる接着剤組成物であって、前記粒子は、金属が硬化した前記接着剤組成物と接触している場合に、その金属の腐食を抑制するか又は防止する接着剤組成物。接着方法も開示する。

【特許請求の範囲】

1. (a) 1を超える平均エポキシ官能価を有するエポキシ樹脂；
(b) 主たる硬化剤中に含まれている求核性基又は求電子性基とエポキシ樹脂中に含まれているエポキシ環との反応を通じて前記エポキシ樹脂を硬化させるのに十分な量の主たる硬化剤；及び
(c) カチオンが結合したシリカ又はアルミナの無機酸化物を含んで成る粒子であって、エポキシ系接着剤組成物が適用される金属の腐食を抑制又は防止するのに効果的な種類及び量で存在する粒子；
を含んで成る硬化性構造用エポキシ系接着剤組成物。
2. カチオンが、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Li^{+} 、 Ba^{2+} 及び Mg^{2+} から成る群より選ばれた請求項1に記載の組成物。
3. カチオンが、 Ca^{2+} 及び Zn^{2+} から成る群より選ばれた請求項1に記載の組成物。
4. 粒子がカルシウムイオン交換シリカゲルを含んで成る請求項1に記載の組成物。
5. エポキシ樹脂に実質的に可溶性のエポキシド相容性成分及びエポキシ樹脂に実質的に不溶性のエポキシド不相容性成分を有する強化剤を更に含んで成る請求項1に記載の組成物。
6. エポキシ系接着剤組成物の硬化速度を増加させるための促進剤を更に含んで成る請求項1に記載の組成物。
7. 他の支持体に接着された金属支持体の腐食を抑制又は防止する方法であって、カチオンが結合したシリカ又はアルミナの無機酸化物を含んで成る粒子を、金属支持体を他に支持体に接着させるのに使用される接着剤組成物中に含有せしめることを含んで成り、前記粒子が前記接着剤組成物と接触している領域内の金属支持体の腐食を抑制又は防止するのに効果的な量及び種類で前記接着剤組成物中に存在する方法。
8. 他の支持体も金属である請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**防食接着剤組成物及びその製造方法****発明の分野**

本発明は金属表面上の薬剤を含む接着剤に関する。

発明の背景

金属用防食処理剤は当該技術分野において広く公知であり、特に腐食環境中において、塗料のようなコーティング又は接着剤と金属との間の結合を長期間にわたって保つ重要な役割を果たしている。最も一般に遭遇する腐食環境には、海からの海水、腐食性化学物質及び／又は塩を含む融雪剤、酸性雨等に曝されることが含まれる。

金属表面を腐食から保護するために塗料及び接着剤の塗布前に金属表面を処理する方法がある。この方法は、一般に、金属表面上に保護酸化物が形成される転化コーティング (conversion coating) を伴うか、又は保護酸化物を形成するエッチングプロセスを伴う。エッチングプロセスは、陽極酸化及び／又は下塗りのプロセスを更に含んでよい。

アルミニウムを製造するための広く公知の方法の一つに、1950年代初頭から航空宇宙産業において使用されてきた「FPLEッチ (FPL Etch)」と称されている方法がある。このFPLEッチ法は、アルミニウム部分を溶剤を用いて任意に脱脂する工程、180°Fのアルカリ性溶液を用いて任意に脱脂する工程、硫酸及び二クロム酸ナトリウムの180°Fの水溶液中に前記部分を浸漬させる工程、すすぎ工程、次いで室温及び高温で前記部分を乾燥させる工程を含む。この方法は有用であるが、クロム酸塩及び腐食性酸を使用する点で環境上及び健康上の問題がある。

当該技術分野において公知の転化コーティングには、ホスフェー

ト転化コーティング、クロメート転化コーティング及びコバルト転化コーティングが含まれる。

防食性を改良するための一つの方法には、腐食防止剤を接着剤に添加することが含まれる。一般に使用されている防止剤には、クロム酸塩、例えば、クロム酸

バリウム、クロム酸ストロンチウム、クロム酸マグネシウム等が含まれる。

亜鉛及びカルシウムのようなあるカチオンは、塗料のような保護コーティング中に腐食防止剤として使用されてきた。これらのカチオンは一般に微水溶性の塩の形態で使用される。

Shieldex (商標) 防食顔料は、塗料及びコーティングに有用であるとされているイオン交換シリカである。

発明の要約

本発明は、以下の成分を含んで成る硬化性構造用エポキシ接着剤組成物を提供する：

- (a) 1 を超える平均エポキシド官能価を有するエポキシ樹脂；
- (b) 主たる硬化剤 (base curing agent) 中に含まれている求核性基又は求電子性基とエポキシ樹脂中に含まれているエポキシ環との反応を通じてエポキシ樹脂を硬化させるのに十分な量の主たる硬化剤；及び
- (c) カチオンが結合したシリカ又はアルミナの無機酸化物を含んで成る粒子であって、前記エポキシ系接着剤組成物が塗布される金属の腐食を抑制又は防止するのに効果的な種類及び量で存在する粒子。

本発明は、更に、他の支持体に接着された金属支持体の腐食を抑制又は防止する方法を提供するものであって、この方法は、カチオンが結合したシリカ又はアルミナの無機酸化物を含んで成る粒子を、金属支持体を他の支持体に接着させるのに使用される接着剤組成物

中に含有せしめることを含んで成り、前記粒子は、前記接着剤組成物と接触している領域内の金属支持体の腐食を抑制又は防止するのに効果的な種類及び量で接着剤組成物中に存在する。

発明の詳細な説明

本発明は、塩溶液に対する耐食性を支持体に与える構造用接着剤として有用なエポキシ系接着剤組成物を提供する。この接着剤は、アルミニウム及びスチールのような金属支持体にとって特に有用であり、好ましい組成物は、クロムのような望ましくない重金属元素を含まない。

構造用接着剤は、支持体との間で強力な一体接着を形成する。構造用接着剤により形成された結合は、T型剥離試験と称されている工業界で公知の試験により測定した場合に、0.010インチ(0.25mm)の接着剤層厚さで少なくとも10ポンド／線インチ(p l i)の室温接着強さを有する。構造用接着強さの上限では、支持体の凝集破壊又は支持体の降伏が起こるのであろう。本発明の接着剤組成物は、0.010インチ(0.254mm)の接着剤層厚さで少なくとも12 p l iの室温T型剥離接着強さを生じ、好ましい組成物は約14 p l iを超える接着強さを有し、最も好ましい組成物は17 p l iを超える接着強さを有する。

構造用接着剤層は、重ね剪断試験として工業界で公知の試験により測定した場合に、少なくとも3メガパスカル(MP a)の室温モジュラスによって特徴づけられる。重ね剪断強さの上限では、支持体の凝集破壊又は支持体の降伏が起こるのであろう。本発明の接着剤組成物は、室温で少なくとも5MP aの重ね剪断強さを有する結合を形成し、好ましい組成物によって少なくとも7mP aの重ね剪断強さの結合が形成され、より好ましい組成物によって少なくとも10MP aの重ね剪断強さの結合が形成され、そして最も好ましい組

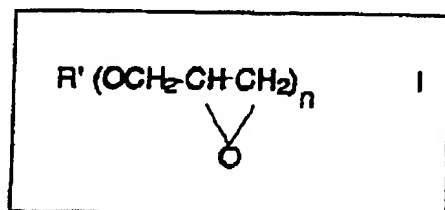
成物によって少なくとも14MP aの重ね剪断強さの結合が形成される。

構造用接着は、一般に、2ミル(0.5mm)を超える厚さを有する。本発明の実施化において、形成される接着剤層は、一般に、5ミル(0.127mm)を超える。

本発明の接着剤組成物に有用なエポキシドは、開環により重合することができる少なくとも1個のエポキシ環を有するいずれの有機化合物であってもよい。好ましいものは、1を超える平均エポキシ官能価を有する有機化合物であり、少なくとも2の平均エポキシ官能価を有する有機化合物がより好ましい。このエポキシドはモノマーか又はポリマーであることが可能であり、脂肪族、脂環式、ヘテロ環式、芳香族又はこれらの混合物であることが可能である。より好ましいエポキシドは芳香族であって、1分子当たり1.5以上のエポキシ基を含有するものが好ましく、1分子当たり2以上のエポキシ基を含有するものがより好ましい。

有用な物質は、約150～10,000の分子量を有し、好ましくは約300から1,000の分子量を有する。有用な物質には、末端エポキシ基を有する直鎖重合体エポキシド（例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）、骨格エポキシ基を有する重合体エポキシド（例えば、ポリブタジエンポリエポキシ）、及びペンダントエポキシ基を有する重合体エポキシド（例えば、グリシジルメタクリレートポリマー又はコポリマー）、並びにこれらの混合物が含まれる。

有用なエポキシド含有物質には、下記一般式 I により表され、必要な分子量を有する化合物が含まれる：



上式中、R' は、アルキル、アルキルエーテル又はアリール、好ましくはアリールであり、そしてnは2～6の整数である。芳香族グリシジルエーテルが好ましく、例えば、多価フェノールを過剰のエピクロロヒドリンと反応させることによって調製されるようなものが好ましい。有用なフェノール類の例には、レソルシノール、カテコール、ヒドロキノン、及びp, p' -ジヒドロキシジベンジル、p, p' -ジヒドロキシジフェニル、p, p' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、p, p' -ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-1, 1'-ジナフチルメタン、並びにジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルプロピルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルトリルメタン、ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルジシクロヘキシルメタン及びジヒドロキシジフェニルシクロヘキサンの2, 2' -、2, 3' -、

2, 4'-、3, 3'-、3, 4'-及び4, 4'-異性体を含む多核フェノールが含まれる。多価フェノールホルムアルデヒド縮合生成物、及び反応性基としてエポキシ基又はヒドロキシ基のみを含有するポリグリシジルエーテルも好ましい。

上記一般式 I により表される化合物で $n = 1$ であるものは、使用されるエポキシ化合物の総数に対する平均エポキシ官能価が 1 を超

える好ましい態様である場合に限って、本発明の組成物中の任意の添加剤として有用である。

有用な物質には、Lee 及び Nevill による "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book Co., New York (1967) に記載されているようなビスフェノール A のジグリシジルエーテル及びノボラック樹脂が含まれ、前記記載は本明細書に引例として含まれる。柔軟な骨格を有するエポキシドも有用である。硬化した場合に望ましい構造用接着剤適性が達成されることから、好ましい物質には、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル及びビスフェノール F のジグリシジルエーテルが含まれ、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルが最も好ましい。

本発明に有用な市販入手可能なエポキシドの例には、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル（例えば、Shell Chemical Co. から商標名 Epon 828、Epon 1001 及び Epon 1510 として入手可能なもの、並びに Dow Chemical Co. から商標名 DER-331、DER-332 及び DER-334 として入手可能なもの）；ビスフェノール F のジグリシジルエーテル（例えば、大日本インキ化学工業株式会社から入手可能な Epiclo n（商標）830）；ジグリシジエポキシ官能基を含有するシリコーン樹脂；難燃性エポキシ樹脂（例えば、DER 580、Dow Chemical Co. から入手可能な臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂）；及び 1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルが含まれる。

本発明の実施化において、エポキシ系接着剤組成物を硬化させるのに十分な量で主たる硬化剤が使用される。この量は、エポキシ系接着剤の最終用途に依存して、使用されるエポキシ樹脂の種類に基づく計算量からエポキシ又は主たる硬化剤のいずれかを超過する範囲で変化する。この量は、典型的には、使用される 1

〇〇部のエポ

キシド合計量当たり約 1.5 ～ 200 重量部の硬化剤が存在するような範囲である。好ましくは、主たる硬化剤は 100 部のエポキシド当たり約 2.5 ～ 75 重量部の量で存在する。

主たる硬化剤は、エポキシ環と反応して接着剤組成物を架橋させる求核性基又は求電子性基を少なくとも 1 個含有する。適切な主たる硬化剤には、ポリアミド系樹脂、脂肪族アミン、ポリエーテルジアミン、芳香族アミン、ポリアミン、ポリアミドアミン、ポリエーテルジアミン、フェノール化合物、及びメルカプタン樹脂が含まれる。第 1 級アミンの例には、ジ- (4-アミノフェニル) スルホン、ジ- (4-アミノフェニル) エーテル及び 2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンの異性体、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、N, N'-ビス (3-アミノプロピル) -1, 2-エタレンジアミン、N- (3-アミノプロピル) -1, 3-プロパレンジアミン、N- (2-アミノエチル) -1, 3-プロパレンジアミン、シクロヘキサレンジアミンの異性体、4, 4'-メチレンビスシクロヘキサンアミン、4, 4'-メチレンビス [2-メチルシクロヘキサンアミン]、及びイソホロンジアミンが含まれる。有用な第 3 級アミンの例は、ジメチルアミノプロピルアミン及びピリジンである。

有用な芳香族アミンの例には、ジ- (4-アミノフェニル) スルホン、ジ- (4-アミノフェニル) エーテル、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル (4, 4'-ジアミノジフェニル) メタン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、トルエレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン

ベンジジン、4, 4'-チオジアニリン、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジン及びジアニシジンが含まれる。

ポリエーテルジアミンの例には、4, 9-ジオキサドデカン-1, 12-ジアミン、4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 12-ジアミン、種々の分子量のビス(3-アミノプロピル)ポリテトラヒドロフラン、及びTexaco Chemical Co. から商標名Jeffamineのもとで市販入手可能なD230、D400、D2000及びT403が含まれる。

適切なポリアミドアミンは、ポリアミンと二量体酸との反応生成物である。二量体酸は、植物油又は動物油由来のC₁₈又はC₂₂脂肪酸を二量化させることにより調製される。次いで、この二量体酸は縮合反応によりポリアミンと更に反応し、ポリアミドアミンオリゴマーを生成する。これらのオリゴマーはV. BrytusによるModern Paint and Coatings, Vol. 74, No. 10, p. 172 (1984)に記載されている。

フェノール化合物の例には、フェノール、置換アルキルフェノール(ノニルフェノール)、ジフェノール、例えば、カテコール、及びアルキル置換カテコール、レスルシノール及びヒドロキノンが含まれる。

メルカプタン樹脂の例には、アルキルジメルカプタン類、例えば、エタンジチオール、ノナンジチオール、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、グリコールジメルカプトアセテート、チオール末端ポリエーテル及びチオール末端ポリスルフィドが含まれる。

ホウ素錯体も有用であり、特に、モノエタノールアミン；2-エチル-4-メチルイミダゾールのようなイミダゾール類；テトラメ

チルグアニジンのようなグアニジン類；トルエンジイソシアネートウレアのような置換ウレア；及び4-メチルテトラヒドロキシフタル酸無水物、3-メチルテトラヒドロキシフタル酸無水物及びメチルノルボルネンフタル酸無水物のような酸無水物；とのホウ素錯体が特に有用である。1種以上の硬化剤の混合物を使用してよい。一液型接着剤組成物用の好ましい硬化剤は、アミン、酸無水物、グアニジン、ジシアンジアミド、及びこれらの混合物である。

主たる硬化剤の特別な例は、Air Products and Chemical Companyら市販入手

可能なAncamide（商標）シリーズ、及びSchering-Berlingから市販入手可能なSchherexシリーズである。

エポキシ系接着剤の硬化速度を増加させるために当業者に公知の促進剤を添加することもできる。このような促進剤には、単独で使用された場合に硬化剤として作用しうるが、異種の硬化剤と組み合わされて使用された場合にはエポキシ系接着剤組成物の硬化を促進させる化合物が含まれる。有用な促進剤の例には、フェノール化合物、第3級アミン、ジシアンジアミド、イミダゾール、置換イミダゾールヘキサキスイミダゾールニッケルフタレート錯体、置換ウレア及びトリフルオロメチルスルホン酸カルシウムが含まれる。

エポキシ系接着剤組成物の硬化を促進させるために、これらの促進剤を単独で又は組合せて使用してよい。有用な組合せの例には、フェノール化合物と第3級アミンとの組合せ、ジシアンジアミドとイミダゾール及び／又は置換イミダゾールとの組合せ、ジシアンジアミドと置換ウレアとの組合せ、ジシアンジアミドとヘキサキスイミダゾールニッケルフタレート錯体との組合せ、及びトリフルオロメチルスルホネートとイミダゾールとの組合せが含まれる。好ましい硬化剤／促進剤の組合せはトルエンジイソシアネートウレアとジシアンジアミドである。促進剤の好ましい量は、接着剤系の約0.

5～15重量%である。

このエポキシ系接着剤組成物は粒状イオン交換腐食防止剤を含む。この添加粒子は、防食にとって有用なカチオンが化学結合したシリカ又はアルミナの無機酸化物から形成されるものである。有用なカチオンには、カルシウム (Ca^{2+})、亜鉛 (Zn^{2+})、コバルト (Co^{2+})、鉛 (Pb^{2+})、ストロンチウム (Sr^{2+})、リチウム (Li^{+})、バリウム (Ba^{2+})、及びマグネシウム (Mg^{2+}) が含まれる。好ましいカチオンには、カルシウム及び亜鉛が含まれる。

添加粒子は、好ましくは約0.1～200ミクロンの平均直径を有する。より好ましくは、この粒子は約1～50ミクロンの平均直径を有する。適切な添加粒子には、W. R. Grace & Co. から商標名「Shieldex」のもとで市販入手可能なカルシウムイオン交換非晶質シリカゲルが含まれる。

このエポキシ系接着剤組成物は、強化剤を含むことが好ましく、ポリマー強化剤又はポリマー強化剤の組合せを含むことが特に好ましい。有用な強化剤は、エポキシ樹脂に実質的に不溶性のエポキシド不相容性成分、及びエポキシ樹脂に実質的に可溶性のエポキシド相容性成分を有する。

本発明に有用な強化剤には、重合ジエンゴム状核及びポリアクリレート又はポリメタクリレート外殻を有するグラフトコポリマー；ゴム状核とポリアクリレート又はポリメタクリレート外殻を有するグラフトコポリマー；及びラジカル重合性モノマーとコポリマー安定剤とからエポキシド中で現場 (in situ) 重合された弾性粒子；のようなゴム相及び熱可塑性相の両方を有する重合体化合物が含まれる。

有用な強化剤の特別な例には、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、モノビニル芳香族炭化水素又はこれらの混合物の外

殻にグラフト化された重合ジエンゴム状幹又は核を有するグラフトコポリマーが含まれ、例えば、米国特許第 3, 469, 250 号に記載されているものが含まれる。好ましくはゴム状幹は、重合ブタジエン又はブタジエンとスチレンとの重合混合物から成る。好ましくは重合メタクリル酸エステルを含んで成る外殻は、低級アルキル (C₁~C₄) 置換メタクリレートである。好ましくはモノビニル芳香族炭化水素は、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルベンゼン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン及びエチルクロロスチレンである。

有用な強化剤の更なる例は、核又は幹が、ポリブチルアクリレート又はポリイソオクチルアクリレートのような約 0°C 未満のガラス転移温度 (T_g) を有するポリアクリレートポリマーであり、これにポリメチルメタクリレートのような 25°C を超える T_g を有するポリマー (外殻) がグラフト化されたアクリレート核-外殻グラフトコポリマーである。

本発明に有用な強化剤の更なる例は、組成物中の他の成分と混合される前にエポキシド中で現場 (in situ) 重合された約 25°C 未満の T_g を有する弾性粒子である。一般に、「オルガノゾル」と称されているこれらの弾性粒子は、ラジカル

重合性モノマー及びエポキシドに不溶性の共重合性ポリマー安定剤から重合される。ラジカル重合性モノマーは、エチレン性不飽和モノマーであるか、又はジオール、ジアミン及びアルカノールアミンのような共重合性二官能性水素化合物と化合したジイソシアネートである。これらの弾性粒子は米国特許第4, 525, 181号に開示されている。

更に他の強化剤にはゴム改質液状エポキシ樹脂がある。このような樹脂の例は、Shell Chemical Companyから入手可能なKraton (商

標) RP6565ゴムである。この改質エポキシ樹脂は、85重量%のEpon (商標) 828と15重量%のKraton (商標) ゴムから製造される。Kraton (商標) ゴムは弾性ブロックコポリマーとして産業界で公知である。

強化剤は、液状エポキシ、液状アミン、ポリエーテルジアミン、ポリヒドロキシエーテル、ポリビニルアセタール、及び液状アクリロニトリルブタジエンポリマー、ブタジエン/ニトリルゴム、カルボキシレート化ブタジエン/ニトリルゴム、アミン末端ブタジエン/ニトリルゴム、カルボキシル末端ブタジエン/ニトリルゴム、並びに上記ポリマーとエポキシ樹脂とのアミン又はカルボキシル末端付加物をも含むことができる。アミン末端及びカルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリルゴムが、B. F. Goodrichから商標名HYCARのもとでATBN及びCTBN反応性液状ポリマーとして市販入手可能である。硬化したエポキシ系接着剤の特性を高めるために強化剤の組合せを使用してもよい。

この強化剤は好ましくは、100重量部のエポキシ樹脂当たり約3～35重量部の量で使用されることが好ましく、約5～15重量部の量で使用されることがより好ましい。本発明の強化剤は、硬化を阻害せずに硬化後における組成物の強度を高める。

ある場合に、この接着剤組成物の流動性を調節するために反応性希釈剤を添加してよい。適切な希釈剤は、少なくとも1個の反応性末端エンド部位を有し、好ましくは飽和又は不飽和環状主鎖を有する。好ましい反応性末端エーテル部位には、グリシジルエーテル及びビニルエーテルが含まれる。適切な希釈剤の例には、レソルシノールのジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールのジグ

リシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジペンテンのトリグリシジルエーテル、

及びシクロヘキサンジメタノールのジビニルエーテルが含まれる。市販入手可能な反応性希釈剤には、Rhone Poulenc製の「WC-68」、及びニュージャージー州モリスタウン所在のAllied-Signal Corp. から入手可能なRapicure (商標) CHVE、シクロヘキサンジメタノールのジビニルエーテルがある。

硬化前後でのエポキシド組成物の特性を高めるために、種々の他のアジュバントをこの組成物に添加することができる。

有用なアジュバントには、不反応性希釈剤；可塑剤、例えば、慣用的なホスフェート及びフタレート；難燃剤、例えば、ボレート、メタボレート、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及び臭化物；流れ調節のためのチキソトロップ剤、例えば、ヒュームドシリカ；色調を強めるための顔料、例えば、タルク、シリカ、マグネシウム、硫酸カルシウム、ベリリウムアルミニウムシリケート；粘土、例えば、ベントナイト；ガラス及びセラミックビーズ並びに気泡；X線不透明度を与える化合物、例えば、メタホウ酸バリウム；及び補強材、例えば、ポリエステル、ポリイミド、ガラス繊維及びセラミック繊維のような有機及び無機繊維の織物及び不織布がある。エポキシ系接着剤の硬化反応を阻害しない限りにおいて、分散剤及び湿潤剤、例えば、シランを添加することもできる。これらのアジュバントは、意図する目的に対して効果的な量で添加することができ、典型的には、組成物の合計重量当たり約50部以下の量を使用できる。

本発明の好ましい組成物又は本発明の方法に好ましい組成物は、リン酸アルミニウム及びクロム酸塩のような従来の腐食防止剤を実質的に使用しない。更に、本発明の好ましい方法は、それ自体と結合しているカチオンを有するシリカ又はアルミナの酸化物の使用に頼っており、接着剤組成物中か又は接着剤の適用前に片側又は両側

の非接着面の前処理剤として使用する際に、リン酸アルミニウム又はクロム酸塩のような他の腐食防止剤の使用を伴わない。

本発明のエポキシ系接着剤組成物は、一液型及び二液型接着剤系等を含む種々の方法で配合されてよい。二液型組成物を提供することによって、この組成物の使用前に二液を組合せることにより望ましい貯蔵寿命又はポット・ライフの組成物が得られる。ある用途において、二液の粘度調節がなされ、そしてよりよく混合するように、各液中の添加剤の量及び分配を選択することが望ましい。例えば、各液が、使用される充填剤の部分を含むように充填剤を分けることができる。

本発明のエポキシ組成物は、硬化反応を開始させるのに十分な熱を与えるいずれの方法によっても硬化させることができる。硬化方法には、慣用的なオープン、誘導加熱、赤外線照射、マイクロ波照射、液浴中への浸漬、又はこれらのどのような組合せも含まれる。二液型接着剤組成物に関して、硬化は室温で約24時間を要して達成される。典型的には、仕上硬化は約15℃～約230℃の温度範囲で約1秒～約2時間を要して行われる。硬化は数段階で行ってもよく、例えば、30秒間の誘導加熱、次いで215℃のオープン硬化で行ってもよい。

硬化時間は個々の硬化方法に依存するであろう。誘導加熱時間は、典型的には約1～60秒間の範囲に及び、一方、オープン硬化時間は約0.1時間～約2時間の範囲に及びうる。

本発明のエポキシ系接着剤組成物は、金属と金属との接着及びプラスチックと金属との接着に特に有用であるが、プラスチック表面同士の接着に使用することができる。金属表面の例には、スチール、チタン、油の付着したスチール、アルミニウム及びマグネシウムが含まれる。プラスチック表面には、シート成形用化合物、ポリエチ

レン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、アクリロニトリルブタジエンスチレン及びユリアホルムアルデヒドが含まれる。このエポキシ系接着剤は、自動車、航空機、冷却装置等の様な部品を集成するのに使用できる。

以下の無制限の実施例は、本発明をより詳細に更に説明するためのものである。

試験方法

重ね剪断強さ

この試験は、エポキシ系接着剤組成物が完全に硬化した後にシングルオーバーラップ接着層 (single overlap bond) を形成した時の剪断強さを測定するものである。重ね剪断強さは、“オーバーラップ” 剪断強さとも称されている。試験試料は、接着剤を 2. 54 cm × 10. 16 cm の重なっているアルミニウムストリップに塗布し、次いで下記のように硬化させることによって調製する。試験に用いるアルミニウムストリップは、以下の通りである：

A－厚さ 1. 6 mm の“圧延仕上” 6111 アルミニウム、Alcoa Aluminum Co. から入手可能。

B－厚さ 1. 6 mm の 5754-0 アルミニウム、Alcan 製。

C－Parker MP404 Lube (Henkel Corp. の Parker Div. から入手可能な処理剤) により処理された厚さ 0. 9 mm の 6111 アルミニウム。

D－Parker MP404 Lube 及び Parker PL303 Wash (Henkel Corp. の Parker Div. から入手可能な処理剤) により処理された厚さ 0. 9 mm の 6111 アルミニウム。

E－F P L エッチにより調製された表面を有する厚さ 1. 6 mm の 2024 T3 クラッドアルミニウム。

厚さ 0. 25 mm の接着層を与えるために、接着剤を約 1 % のガ

ラスビーズ (「Microbead (商標) 1405 クラス IV エンジニアリンググレード」、直径 0. 35 ~ 0. 246 mm、Cataphote, Inc. から入手可能) と混合する。次いで、1. 27 cm の一方の端が接着剤と重なり、且つ各ストリップの未塗布面が互いに反対方向に向くように、混合してから 30 分間以内にアルミニウムストリップの一方の端上の 1. 27 cm の範囲に接着剤を塗布し、次いで第 2 のアルミニウムストリップを置く。これらのストリップを締め合わせ、各例で詳述する条件で硬化させる。調製した試料を、初期強さを決定する試験の前に、21 °C ~ 23 °C の範囲で少なくとも 2 時間を要して状態調節し、そして老化試料を、下記の老化条件にかけ、試験前に 21 °C ~ 23 °C の範囲で 2 時間を要して状態調節する。高温剪断試験を例中に示した温度で行い、試料は、試験前に試験温度で最短で 15 分間、最長でも 30 分間を要して状態調節する。

重ね剪断は、以下の 2 つの条件のうち 1 つの条件のもとで ASTM 試験方法 D

1002-72に従い、引張試験機を使用して決定する：

剪断試験Ⅰ-800~1000N/分の荷重速度を保つのに要するクロスヘッド速度で行う。

剪断試験Ⅱ-1. 27cm/分のクロスヘッド速度で行う。

重ね剪断はメガパスカル(MPa)単位で記録する。

破壊様態は、接着剤がアルミニウムストリップの片方から剥がれる場合を接着剤(A)として、接着剤が各ストリップ上に接着剤を残して分断する場合を凝集(C)として、又は上記の両方の破壊様態が観察された場合を混合(M)と記録及び記載する。アルミニウムストリップの端に沿って腐食が見えた場合、又は接着剤の破壊及び腐食があらわになった深刻な場合には、およそその腐食面積を接着剤により被覆された全面積の百分率として記載する。

試験結果は、各エポキシ系接着剤組成物を含む少なくとも3つの別々の試料の平均を表す。

老化試験

以下の老化試験の1種以上で試料を老化させたことを除き、オーバーラップ剪断用に、上記したように試料を調製し、試験を行う。

1) 水中浸漬

試料を23℃の脱イオン水中に750時間浸漬する。

2) 塩水噴霧試験

ASTM B117-90に従って、試料を35℃で5%塩水噴霧にかける。

3) 高温/高湿

試料を50℃且つ相対湿度95%で750時間を要して老化させる。

4) 循環腐食老化試験

重ね剪断試料を上記した方法に従って調製し、次いで硬化させる。次いで、試料を室温(約21~23℃)で5%NaCl溶液中に15分間浸漬する。次いで、試料を室温で105分間を要して絞らずに乾燥させ、次いで50℃、相対湿度90%の湿潤チャンバー内に22時間置く。塩水溶液中への各浸漬を1サイクルの始まりとする。試料を水中に浸漬しない日には、試料を上記した加熱湿潤チャ

ンバー内に貯蔵し、そしてこれらの日数はサイクルの合計数に数えない。

試料を応力下で上記循環腐食試験にかける場合には、6個の重ね切断試料を各接着剤組成物に対して調製する。圧縮ばねを用いる掴み具に試料を装着し、引張荷重を重ね切断クーポンにかける。次いで、2MPa、5MPa又は7MPaの引張荷重がかかるようにこのばねを万力内で圧縮することにより、適切に変位させ、そして望ましい荷重が保たれるように掴み具を締める。次いで、試料を上記

した循環腐食試験条件に暴露する。接合部の破壊を毎日調べる。重ね切断接合部が破断したときを破壊と記録する。次いで、破壊した試料を、適切な長さのアルミニウムのソリッドストリップと交換し、これを掴み具中に置き、第3番目の試料が破壊するまで循環腐食試験を続ける。結果を破壊するまでの日数（破壊日数）として記録する。次いで、上記した重ね切断試験方法に従って、残りの3つの試料の残留重ね切断強さ（残留強さ）の試験を行う。

例1

10. 73部のメタクリレートブタジエンスチレンターポリマー (Rohm & Haasから入手可能なParaloid (商標) EXL2691) と40. 22部のビスフェノールAのジグリシジルエーテル (Shell Chemical Co. から入手可能なEpon (商標) 828) 及び13. 4部の可撓性樹脂 (Ciba Geigy製のCIBA (商標) XB4122) を混合し、次いで定速攪拌しながら約80℃で約60分間を要して加熱することによって、一液型エポキシ系接着剤組成物を調製した。次いで、混合物をほぼ室温になるまで冷却し、以下の成分を添加し、そして高剪断混合機により混合した: 2. 68部のアルミニウム粉末、4. 29部のヒュームドシリカ (Cabot Corp. から入手可能なCab-O-Sil (商標) TS-720シリカ)、5. 36部のメタホウ酸バリウム (Buckman Laboratoriesから入手可能なBUSAN 11-M2)、16. 09部のアルミナ三水和物、2. 68部のカルシウムイオン交換シリカゲル (W. R. Grace & Co. から入手可能なSHIELDDEX (商標) AC5)、3. 21部のジシアンジアミド (Air Products, Inc. から入手可能なAmicure CG1200)、及び1. 34部のヘキサキス (イミダゾール) ニッケルフタレート。ジシアンジアミド及びヘキサキス (イミダゾール) ニッケルフタレートを約10μmの粒度に微粉にした。接着剤組成

物をガス抜きし、支持体Bを用いて重ね剪断試料を調製

し、170℃で40分間を要して硬化させた。剪断試験IIを用い、この試料の重ね剪断及び老化重ね剪断用試験を行った。試料は、循環腐食試験のもとで2MPa、5MPa及び7MPaの応力下で老化させた。試験結果を表1に示す。

表 1

表 1							
例	老 化 後 剪 断 強 さ (MPa)						
	初期強さ	応力 7 MPa		応力 5 MPa		応力 2 MPa	
		破壊日数	残留強さ	破壊日数	残留強さ	破壊日数	残留強さ
1	15.3	58-61-61	10.9	65-70-73	11.3	83*	NT**
C1	NT	46-47-48	NT	NT	NT	NT	NT

* -117サイクル後に破壊していないことを確認した。

** - 試験せず

表1中のデータは、本発明の接着剤組成物により形成された接着層が、公知のアルミニウム腐食防止剤を含む最新式の接着剤により形成される接着層に比して、腐食環境下及び応力下でより長時間持ちこたえることを示している。

比較例 C 1

市販用に許容可能な、腐食防止剤としてクロム酸ストロンチウムを有する強化エポキシ系接着剤組成物を使用した。ストリップを7MPaの荷重のもとで試験した。

例 2

4 1. 7 部のEPIKOTE (商標) 828 (EPON (商標) 828としても市販されている)、1 6. 6 部のビスフェノールFのジグリシジルエーテル (Shell Chemical Co. から入手可能なEPIKOTE (商標) 862)、1 3. 2 部のParaloid (商標) EXL260

0メタクリレートブタジエンスチレンターポリマー (Rohm & Haasから入手可能)、及びビスフェノールAのジグリシジルエーテルとカルボキシ末端ブタジエンゴムの付加物 (Rhone Poulencから入手可能なEPIREZ (商標) 58006) を約80℃で約1時間混合することにより液型エポキシ系接着剤組成物を調製した。次いで、混合物をほぼ室温になるまで冷却し、次いで高剪断混合機を使用して添加した：2.6部のAerosil (商標) 200シリカ (DeGussaから入手可能)、0.7部のグリセロール、4部の微粉ジシアンジアミド、4部のAncamine (商標) 2014S (Air Products and Chemical Co. から入手可能)、0.7部の約90～150μmの粒度を有するガラスビーズ (ベルギー所在のGlaverbelから入手可能)、及び3.3部のShieldex (商標) AC5。接着剤組成物をガス抜きし、支持体E上での重ね剪断強さ及び老化の試験を行った。この接着剤を、100kPaの熱盤下、130℃で120分間を要して硬化させた。試験結果を表2

に示す。

比較例C2～C3

比較例C2は腐食防止剤を有せず、そして比較例C3は3.3部の最新式の腐食防止剤であるクロム酸ストロンチウムを有していたを除き、例2と同様に接着剤組成物を調製した。

表 2

表 2									
例	一液型接着剤剪断強さ(MPa) / 破壊様態 / 腐食率 (%)								
	初 期		750時間 / 50℃、 相対湿度 95%		750時間 / 23℃ 水中浸漬		750時間 / 35℃、 5%塩水噴霧		
	23℃	80℃	23℃	80℃	23℃	80℃	23℃	80℃	
2	20.5/C/0	19.1/C/0	23.4/C/0	21.8/C/0	21.5/C/0	22.1/C/0	18.8/C/5	20.2/C/5	
C2	20.8/C/0	17.2/C/0	21.8/C/0	20.3/C/0	21.6/C/0	20.3/C/0	14.4/M/20	4.2/M/30	
C3	18.4/C/0	16.3/C/0	21.3/C/0	21.5/C/0	21.1/C/0	19.2/C/0	20.1/C/0	19.9/C/0	

表2のデータは、カルシウムイオン交換シリカゲルの使用が重金属の環境危険を生じることなく腐食防止剤としてのクロム酸ストロンチウムの性能に匹敵する

ことを表している。

例3

40部のポリエーテルジアミン (SCOTCHWELD (商標) 2216 BAClear Amberエポキシ系接着剤キットの液A [アミン硬化剤] として Minnesota Mining & Manufacturing Co. により販売されている)、6.0部の4, 7, 10-トリオキサトリデカン1, 13-ジアミン (BASFから入手可能なTTD)、8.0部の2, 4, 6-トリージメチルアミノメチルフェノール (Anchor Corp. から入手可能なK-54)、3.0部のアミン末端ブタジエンゴム (B. F. Goodrich Co. から入手可能なATBN 1300X16) を混合し、次いで約70℃の温度に加熱し、均一混合物にすることによって、二液型接着剤組成物の液Aを調製した。この混合物をほぼ室温まで冷却し、高剪断混合機を使用して20部の非晶質二酸化ケイ素 (GP-71) 及び3.0部のヒュームドシリカ (Cab-O-Sil (商標) TS-720) を添加した。

15部のメタクリレートブタジエンスチレンターポリマー (Paraloid (商標) EXL2691) と80部のビスフェノールAのジグリシジルエーテル (Epon (商標) 828) 及び20部のシクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル (Rhone Poulenc製のHeloxy MK 107) とを混合し、次いで定速撹拌しながら約80℃で約60分間加熱することによって、二液型エポキシ系接着剤組成物の液Bを調製した。次いで、この混合物をほぼ室温まで冷却し、次いで高剪断混合機を使用して以下の成分を添加した: 2.0部のCa (SO₃CF₃)₂ (約10μmの呼称粒度に微粒化)、2.5部のエポキシシラン (Dow Corningから入手可能なZ-6040)、2.0部のヒュームドシリカ (Cab-O-Sil (商標) TS-720)、3.0部

の約0.01インチ [0.25mm] の平均直径を有するガラスビーズ (Cataphote, Inc. から入手可能)、20部の非晶質二酸化ケイ素 (Harbison-Walker Corp. から入手可能なGP-71)、及び18部のガラスバブル (Minnesota Mining & Manufacturing Co. から入手可能なB37/2000)、並びに5.0部のカルシウムイオン交換シリカゲル (SHIELDDEX (商標) AC5)。

接着剤組成物を、体積比2:1の液B:液Aを混合することにより調製した。この接着剤を用い、支持体C及びDとによって、以下の2つの硬化条件で上記し

たように重ね剪断試料を調製した。硬化1は、135℃の温度に加熱する6秒間誘導加熱サイクルと、次いで170℃で2分間を要してオープン硬化させることにより硬化を行ったことを示す。硬化2は、20～24時間を要する室温硬化（約21℃～23℃）と、次いで170℃で20分間を要してオープン硬化させることにより硬化を行ったことを示す。試験は剪断試験2を用いて行った。試験結果を表3に示す。

表 3

表 3					
例 3	剪 断 強 さ (MPa) / 破 壊 様 態				
	初 期	10サイクル	20サイクル	30サイクル	1000時間塩水噴霧*
硬化 1 / 支持体 C	13.1 / M	13.6 / M	13.4 / M	13.2 / M	15.4 / M
硬化 2 / 支持体 C	10.7 / M	11.9 / M	11.7 / A	12.0 / A	3.7 / M
硬化 1 / 支持体 D	17.0 / M	15.9 / M	16.6 / M	15.7 / M	NT**
硬化 2 / 支持体 D	14.2 / M	13.4 / M	13.9 / M	13.1 / M	NT**

* ASTM B-117-90 に従って、試料を連続塩水噴霧に暴露した。

** NT—試験しなかった。

例 4

2.9部のポリエーテルジアミン (TTD) と5.0部の2, 4, 6-トリージメチルアミノメチルフェノール (Rohm & Haasから入手可能なDMP 30) とを混合し

、次いで十分に加熱することにより均一溶液にすることによって、二液型エポキシ系接着剤組成物の液Aを調製した。

20部のメタクリレートブタジエンスチレンターポリマー (Paraloid (商標) EXL2600) と100部のビスフェノールAのジグリシジルエーテル (Epon (商標) 828) とを混合し、次いで定速攪拌しながら約80℃で約60分間加熱することによって、二液型エポキシ系接着剤組成物の液Bを調製した。次いで、この混合物をほぼ室温まで冷却し、次いで、以下の成分を添加し、高剪断混合機を使用して混合した：4. 0部のヒュームドシリカ (DeGussaから入手可能なAerosil (商標) R202)、2. 5部の約90～150 μ mの粒度を有するガラスビーズ (Glaverbelから入手可能)、及び5. 0部のカルシウムイオン交換シリカゲル (W. R. Grace & Co. から入手可能なSHIELDEX (商標) AC5)。

上記液Bと液Aとを混合 (液B：液Aを体積比2：1で混合) することにより二液型接着剤組成物を調製し、支持体Eによって重ね剪断試料を調製した。この接着剤を圧力100kPaのもとで80℃で24時間を要して硬化させ、次いで80℃で60分間を要してオープン硬化させた。剪断試験1を用いてこの試料の初期重ね剪断及び老化重ね剪断強さの試験を行った。データを表4に示す。

比較例C4～C5

比較例C4は腐食防止剤を有せず、比較例C5は5部のクロム酸ストロンチウムを有していたことを除き、例4と同様に二液型エポキシ系接着剤組成物を調製した。試料を例4と同様に試験した。試

験結果は表4に示す。

表 4

1.字加入

表 4									
二液型接着剤剪断強さ(MPa) / 破壊様態 / 腐食率 (%)									
例	初 期		750時間 / 50℃、 相対湿度 95%		750時間 / 23℃ 水中浸漬		750時間 / 35℃、 5%塩水噴霧		
	23℃	80℃	23℃	80℃	23℃	80℃	23℃	80℃	
	4	36.1/C/0	31.8/C/0	32.9/C/0	28.1/C/0	28.1/C/0	35.4/C/0	28.5/C/0	32.6/M/5
C4	35.9/M/0	30.9/M/0	34.9/M/0	28.1/M/0	34.1/M/0	27.2/M/0	10.9/M/30	2.3/M/30	
C5	36.9/C/0	31.4/C/0	32.0/C/0	28.0/C/0	34.8/C/0	30.4/C/0	32.6/C/0	30.3/C/0	

例5

40部のポリエーテルジアミン (SCOTCHWELD (商標) 2216 BAClear Amberエポキシ系接着剤キットの液AとしてMinnesota Mining & Manufacturing Co. により販売されている)、60部のポリエーテルジアミン (Union Carbide Inc. から入手可能なH221)、80部の2, 4, 6-トリジメチルアミノメチルフェノール (K-54)、30部のアミン末端ブタジエンゴム (B. F. Goodrich Co. から入手可能なATBN 1300X16) 及び5部のイミダゾールを混合し、次いで定速撹拌しながら約70℃で加熱し、均一混合物にすることによって二液型接着剤組成物の液Aを調製した。この混合物をほぼ室温まで冷却し、次いで高剪断混合機を使用して20部の非晶質二酸化ケイ素 (GP-71) 及び30部のヒュームドシリカ (Cab-O-Sil (商標) TS-720) を添加した。

19. 5部のガラスバブルを使用したことを除き、例3と同様にこの組成物の液Bを調製した。

2体積部の液Bと1体積部の液Aとを混合することにより接着剤組成物を調製した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 94/12734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J163/00 C23F11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, A, 89 05839 (PPG INDUSTRIES INC.) 29 June 1989 see claims; table II	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 10, 5 September 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 75253, J. FANSLON, ET AL. 'Waterborne epoxy ester resins for coatings applied over marginally treated metal surfaces' see abstract 'Proc. Water-Borne Higher-Solids Coat. Symp. (1987), 14th., pp 122-142'	1-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 1995

Date of mailing of the international search report

- 8. 03. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5811 Paternoster 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 94/12734

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB,A,2 205 319 (SUNSTAR ENGINEERING INC.; TEIKOKU KAKO CO., LTD.) 7 December 1988 see page 1, line 5 - page 2, line 15; claims ---	1-8
Y	EP,A,0 046 057 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 17 February 1982 see the whole document ---	1-8
A	EP,A,0 316 066 (BRITISH PETROLEUM COMPANY PLC) 17 May 1989 see the whole document ---	1-8
A	EP,A,0 325 058 (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING COMPANY) 26 July 1989 see page 9, line 20 - page 12, line 8; claims -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US 94/12734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8905839	29-06-89	US-A- 4837253	06-06-89
		US-A- 4849297	18-07-89
		US-A- 4960629	02-10-90
GB-A-2205319	07-12-88	JP-A- 63297417	05-12-88
		DE-A- 3818140	15-12-88
		US-A- 4845136	04-07-89
EP-A-0046057	17-02-82	AT-T- 10213	15-11-84
		AU-B- 537125	07-06-84
		AU-A- 7359781	17-02-83
		CA-A- 1155286	18-10-83
		JP-C- 1458622	28-09-88
		JP-A- 57111334	10-07-82
		JP-B- 63001996	14-01-88
		US-A- 4419137	06-12-83
EP-A-0316066	17-05-89	AU-A- 2364888	11-05-89
		DE-A- 3868855	09-04-92
		JP-A- 1149869	12-06-89
		US-A- 5041241	20-08-91
EP-A-0325058	26-07-89	US-A- 4983672	08-01-91
		AU-A- 2754788	29-06-89
		JP-A- 2001790	08-01-90
		US-A- 4980234	25-12-90
		US-A- 5045363	03-09-91
		US-A- 5073595	17-12-91